

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual **Property Office.** 

번 豆 : 특허출원 2004년 제 0092297 호

Application Number

10-2004-0092297

: 2004년 11월 12일

Date of Application

NOV 12, 2004

인

Applicant(s)

: 유학철 YOU HACK CHURL

6 일 2004 년 12 월

청

COMMISSIONER同語



【서지사항】

서류명)특허출원서"펜리구분)특허누신처)특허칭장괴출일자)2004.11.12

발명의 명칭] 홍조류로 제조된 펄프와 종이 및 그 제조 방법

발명의 영문명칭] PULP AND PAPER MADE FROM RHODOPHYTA AND MANUFACTURING

METHOD THEREOF

 중원인]

[성명] 유학철

【출원인코드】

4-2001-016786-0

8리인]

【성명】 권혁성

[대리인코드]9-2003-000158-8[포괄위임등록번호]2003-067175-0

[입인]

[성명] 이노성

【대리인코드】9-2003-000159-4【포괄위임등록번호】2003-067176-7

발명자]

【성명】 유학철

【출원인코드】 4-2001-016786-0

₽선권주장】

 【출원국명】
 KR

 【출원종류】
 특허

【출원번호】10-2003-0080330【출원일자】2003.11.13【증명서류】미첨부심사청구】청구

키지] 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규

정에 의한 출원심사 를 청구합니다. 대리인

권혁성 (인) 대리인

이노성 (인)

[교수식 38,000 원 0 면 [기본출원료] 0 원 "[가산출원료] 24 명 20.000 원 [우선권주장료] 1 건 19 항 717,000 원 【심사청구료】 775.000 원 [합계] [감면사유] 개인 (70%감면) 【감면후 수수료】 246.500 원

-1약]

본 발명은, 홍조류를 한천질을 용해시킬 수 있는 추출용때에 일정시간 침지하여 1·천질을 상기 추출용때에 용해시키는 단계, 상기 용해된 한천질을 반응용때와 반응 켜 섬유로 변환시키는 단계, 상기 섬유를 경화제로 경화하여 필프화 하는 단계를 함하는 홍조류를 이용한 필프와 종이 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따라 제조된 프 및 종이는 원료 목재 구입에 드는 비용에 비해 생산비용이 저렴하고 리그닌 제 및 표백을 위한 화학약품 등의 사용이 현저히 감소되어 환경오염을 방지할 수 있 . 또한 최종 제품은 유해한 화학 약품을 함유하지 아니하므로 인체는 물론이고 환 에 대해 유해한 영향을 주지 않는다

用亚도】

도 2

4인어]

조류, 펄프, 종이, 한천, 추출

## [명세서]

#### -발명의 명칭]

홍조류로 제조된 펄프와 종이 및 그 제조.방법(PULP AND PAPER MADE FROM DOPHYTA AND MANUFACTURING METHOD THEREOF)

E면의 간단한 설명】

도 1은 압출노즐을 이용하여 필용액을 반응용매에 투입시키는 상태를 도시한다.

도 2는 분사노즐을 이용하여 질용액을 반응용매에 투입시키는 상태를 도시한다.

¿면의 주요부분에 대한 부호의 설명>

100 : 반응용매 200 : 젤용액

210 : 압출노즐 220 : 분사노즐

발명의 상세한 설명]

발명의 목적]

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

본 발명은 펄프 및 종이와 이들의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 프 및 종이의 원료로서 목재가 아닌 홍조류를 사용한 펄프 및 종이와 이들의 제조법에 관한 것이다.

일반적으로, 식물 원료를 기계적 또는 화학적으로 처리하여 얻어진 섬유를 될프고 한다. 실제로, 목재 외에도 면, 대마, 아마, 황마, 저마, 마닐라삼. 지닥나무, 닥나무, 짚, 에스파르토, 대나무, 버개스 등이 펄프 원료로 사용되고 있 . 그러나, 공업 원료로서 갖추어야 할 요건으로 물량이 풍부하고, 수집, 운반 및 . 장이 용이하며, 가격이 저렴하여야 하고, 품질이 우수하여야 한다.

주요 펄프 원료인 목재는 주로 셀룰로오스. 헤미셀룰로오스. 리그닌으로 구성되었으며, 이들 성분은 세포벽과 세포간층을 구성하는 물질로서 모든 수종에 90% 이으로 존재한다. 부성분으로는 수지, 정유, 유지, 탄닌, 플라보노이드 등의 추출물그 밖의 무기물이 있다. 이 가운데, 셀룰로오스는 천연에 존재하는 유기 화합물가장 많은 양으로 존재하며, 식물 세포벽을 이루는 주성분이다. 셀룰로오스는 상에서 물, 묽은 산 및 알칼리에 불용이며 마글루코오스 잔기가 ??-1:4-글루코시드합을 하고 있는 고분자 물질이다. 목재 셀룰로오스를 공업적으로 이용하기 위하여해, 표백, 정제 등의 과정을 걸쳐 종이를 제조하거나 목재를 가수분해시켜서 목재 (wood sugar)으로 이용하기도 하며, 여러 가지 화학적 처리를 하여 셀룰로오스 유세를 만들어 활용하고 있다.

원료에서 펄프를 얻기까지 여러 가지 작업이 행하여지나, 크게 펄프 원료의 준, 펄프화, 펄프의 정제로 분류할 수 있다. 목재 원료를 펄프화하기 쉬운 상태로 가하는 공정에는 절단, 박피, 선별 등의 작업이 있으며, 이는 원료의 종류에 따라 적히 행한다. 준비 공정을 마친 원료로부터 섬유를 얻는 공정을 펄프화 공정이라고 며, 펄프 제조에서 가장 중요한 공정이다.

펄프 원료인 목재의 복합 세포간층을 쇄목기 등으로 파괴하거나, 수증기로

화한 후 물리력을 사용하여 이를 파괴하여 섬유를 얻을 수 있다. 이렇게 화학적 처. 없이 간단한 기계적 처리만으로 얻어지는 펄프를 기계 펄프라고 한다. 기계 펄프수율이 높고 생산비가 처럼하나 리그닌 함량이 많아 고급 지종의 원료로는 적당하 않다.

될프 원료를 탈리그닌 약품으로 처리하면 복합 세포간층이 용해되어 섬유상으로 내리된다. 이러한 방법으로 제조한 필프를 화학 필프라고 한다. 화학 필프 제조시 료의 세포간층에 있는 리그닌은 물론 세포막 리그닌의 대부분이 제거됨과 동시에 은 헤미셸룰로오스도 용해되고, 약간의 셸룰로오스도 분해된다. 화학 필프는 품질, 셸룰로오스의 순도는 높지만, 기계 필프에 비해 수율이 낮고 생산비가 높은 단점 있다. 화학 필프의 제조법으로 아랑산법, 소다법, 황산염법 등이 있다.

정선 공정은 펄프화 공정을 거친 원료에서 얻어진 섬유를 세척하고 선별하여 완히 펄프화되지 않은 부분과 협잡물을 제거하는 공정이며, 이후 필요에 따라 표백할 가 있다. 레이온 펄프와 같이 고도의 품질을 필요로 하는 것에 대해서는 특정한 정치리를 행한다.

이상은 목재 원료로부터 펄프를 제조하는 일반적인 과정에 관한 설명이다. 그러 . 전세계적으로 목재 자원 고갈이 심각해짐에 따라, 삼림과 환경을 보호하면서 종 원료 펄프를 생산하는 것이 당업계가 직면하고 있는 과제이다. 이러한 과제를 해하기 위한 방안으로서, 1, 2년생 식물을 위주로 하는 비-목질계 식물 섬유로부터 지용 펄프를 생산하는 기술이 주목을 받게 되었다.

제지 원료로 이용가능한 비-목질계 식물로는 닥나무 인피(勒皮), 아마, 대마, 면, 마닐라삼, 볏짚, 버개스(bagasse) 등이 있다. 일반적으로, 비-목질계 식물은

27-6

Zanaka sa (Maraha sa ka sa

턴, 헤미셀룰로오스, 무기물의 함량이 많고, 리그닌이 적제 함유되어 있으며, 펄프
한 때 케미칼, 셰미케미칼, 메카노케미칼 방법이 이용되고, 목재에 비해 매우 온화
조건으로 미표백 혹은 표백 펄프를 얻을 수 있다.

비-목질계 펄프는 그 섬유 형태, 화학적 조성, 비섬유 세포의 총류와 양에 따라 탓이한 특성을 가지게 된다. 따라서, 비-목질계 펄프 단독, 혹은 목재 펄프와의 적 배합에 의해 만들어지는 종이는 강도, 내구성, 전기적 특징, 광택, 치수 안정성 인쇄 성능을 용이하게 조절할 수 있어서, 다양한 용도로 이용될 수 있고, 따라서 용 범위도 넓다.

그러나, 비-목질계 식물 섬유로부터 제지용 화학 펄프를 제조하는 데에는 소다 , 아황산염법, 크라프트법이 주로 이용되고 있다. 이러한 펄프 제조시에는 아황산법 및 크라프트법은 증해액으로서 다량의 Na2SO3 혹은 Na2S와 같은 황화합물을 사하지 않으면 안 된다. 이들 화합물에 의한 악취 및 폐수 오염이 심각한 수준에 이고 있다. 탈황 펄프화법으로서 소다에 의한 증해 방법이 제안되었으나, 소다 단독로는 펄프 수율이 떨어질 뿐 아니라 종이의 강도가 저하되는 문제점이 있다. 이러점을 보완하기 위하여 최근 소다와 함께 안트라퀴논을 조제로서 사용하고 있으나, 트라퀴논은 증해액 조제상에 어려움이 있고, 생분해되기 어렵다. 또한, 안트라퀴논매우 고가이므로, 비목재 펄프의 생산비를 증가시키는 원인이 되기도 한다.

예를 들어, 한국공개공보 2001-1550호에서는 초본 식물의 하나인 옥수수를 이용 펄프의 제조 방법을 제안하고 있다. 제지용 펄프 원료로서 옥수숫대를 사용하여, 렴한 비용으로 한지와 유사한 양질의 종이를 생산한다.

이와 같이 옥수수를 이용하여 펄프를 제조할 때에도 독성이 강한 화학물질이 사 - 되므로 환경이 오염된다는 문제점이 있다.

일본공개공보 평3-199486호는 수용성 다당류로 만든 종이 및 바인더 섬유의 제 방법에 대하여 개시한다. 여기서, 사용가능한 수용성 다당류는 한천, 카라기난, 긴산 등으로, 이 발명의 특징은 수용성 다당류에 대하여 난용성을 가지면서 친수성 띠는 용매에 수용성 다당류 수용액을 첨가하여 섬유상 침건물을 얻는 데 있다. 이 한 침전물을 이용해서는 가식성 포장재로서 식품, 의약품용으로 사용된다. 그러나, 시된 내용에 따라 이 발명을 실제로 실시하면 필름 형태의 물질이 얻어지는 바, 이 종이로 실용화하기에는 불가능하다.

한국공개공보 1999-34085호는 카라기난 생고분자를 이용한 셀로판 대체용 필름조 방법에 대하여 개시한다. 이 발명은 카라기난이 온화한 조건에서 추출되며, 우한 필름형성 능력을 가진다는 점에 착안하여, 환경 폐기물의 문제를 일으키는 플라틱 셀로판 소재의 대용으로 카라기난을 사용하는 것에 대하여 기술하고 있다. 그러, 본 발명자가 직접 실험해 본 결과, 이 필름은 강도가 매우 약해서 실용적이지 못다. 즉, 첨가제 등을 사용한 별도의 가공이 필요하였다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 증해나 표등의 과정에서 독성이 강한 화학물질이 요구되지 않고 산림을 보호할 수 있고 환

오염을 방지할 수 있는 펄프와 종이 및 이들의 제조방법을 제공하는데 그 목적이다.

또한, 본 발명의 또 다른 목적은, 펄프 원료에서 폐기물을 최소화하여 제조된 프와 종이 및 이들의 제조방법을 제공하는 것이다.

## **발명의 구성 및 작용**】

본 발명은 홍조류로 제조한 펄프와 종이 및 그 제조 방법을 개시한다.

본 발명에 따른 홍조류 펄프 제조방법은 홍조류를 한천질을 용해시킬 수 있는 출용매에 일정시간 침지하여 한천질을 상기 추출용매에 용해시키는 단계, 상기 용된 한천질을 반응용매와 반응시켜 섬유로 변환시키는 단계, 상기 섬유를 경화제로 화하는 단계, 상기 경화된 섬유를 펄프화 하는 단계를 포함한다.

상기 섬유로 변환시키는 단계는 한천젤 용액을 압출노즐을 통하여 반응용매 내연속적으로 압출하거나, 또는 한천젤 용액을 분사노즐을 통하여 반응용매 내로 간적으로 분사할 수 있다.

본 발명에 따른 다른 홍조류 펄프 제조방법은 홍조류를 한천필을 용해시킬 수는 수출용매에 일정시간 침지하여 한천필을 상기 추출용매에 용해시키는 단계. 상한천필이 용해된 용액을 제거하여 그 잔존물인 잔사를 수집하여 펄프화 하는 단계 포함한다.

본 발명에 따른 또 다른 홍조류 펄프 제조방법은 홍조류를 한천질을 용해시킬 있는 추출용때에 일정시간 침지하여 한천질의 일부만을 상기 추출용때에 용해시키

단계, 상기 한천필의 일부가 용해된 용액을 제거하여 그 잔존물을 수집하는 단계. -기 분쇄된 펄프 형태를 경화제로 경화하는 단계, 상기 경화된 섬유를 펄프화 하는 계를 포함한다.

이때, 한천질의 일부만을 상기 추출용때에 용해시키는 단계는 상기 홍조류를 알 올류 용때에 침지시켜 끊일 수 있다.

상기 경화제는 알데히드계 경화제를 포함할 수 있다. 상기 경화제는 글리옥살 포함할 수 있다.

또한, 상기 추출용때는 80℃ 이상인 것이 바람직하다. 상기 추출용때는 물, 알 올계 용때, 케론계 용매 중 어느 하나일 수 있다.

상기 반응용때는 80℃ 이상인 것이 바람직하다. 상기 반응용때는 알코올계 용 또는 케론계 용매이되, 상기 추출용매와 다른 물질인 것이 바람직하다.

상기 용해시키는 단계에서 홍조류는 분쇄된 후 추출용매에 침지될 수 있다.

상기 홍조류는 우뭇가사리, 꼬시래기, 코토니, 스피노섬, 또는 이들 중 둘 이상 흔합물일 수 있다.

본 발명은 상기 건술된 방법에 따라 제조된 홍조류 펄프를 제공한다.

본 발명은 상기 전술된 방법에 따라 제조된 홍조류 펄프를 마련하는 단계, 상기 킬프를 이용하여 제지를 제조하는 단계를 포함하는 제지 제조 방법을 제공한다. 본 명은 이러한 방법에 따라 제조된 제지를 제공한다.

본 발명은 상기 건술된 방법에 따라 제조된 홍조류 펄프를 마련하는 단계, 목재 프를 마련하는 단계, 상기 펄프들 중 둘 이상의 펄프를 혼합하는 단계, 상기 펄프

합물을 이용하여 제지를 제조하는 단계를 포함하는 제지를 제조하는 방법을 제공한
-. 본 발명은 이러한 방법에 따라 제조된 제지를 제공한다.

이하에서는 본 발명을 구성요소별로 상세하게 설명한다.

원료 물질: 홍조류

홍조류는 다른 조류보다 비교적 깊은 물에 서식하고, 크기가 비교적 작으며, 종 는 4000여종으로 매우 다양하다. 홍조류는 녹조류, 갈조류보다 서식 범위가 넓어은 수심에서부터 광선이 닿는 깊은 수심에까지 자생한다.

한천은 홍조류의 세포벽 성분인 복합 다당류를 열수로 추출하여 동결, 용해. 건 과정을 거쳐 가공된 제품이다. 한천의 원료로서 많이 이용되고 있는 종류는 우뭇사리, 개우무, 새발, 꼬시래기, 가시우무, 비단풀, 단박, 돌가사리, 석묵, 지누아등이 있다. 한촌은 그의 원료가 되는 한천 원조 (agarphyte)의 종류, 서식 환경 및 미조 방법에 따라 특성이 달라지지만, 크게 아가로스와 아가로펙틴 7:3의 비율로 이어져 있다. 이들 성분이 바로 한천의 유효성분이 된다. 중성 다당류인 아가로스는 화하려는 특성이 강해 강도를 높이는 성질을, 산성 다당류인 아가로펙틴은 필성이한 대신 검탄성을 향상시키는 성질을 각각 갖고 있다. 그 구성 성분은 수분 -24%, 무질소질(당질) 70-85%, 조단백질 1.5-3.0%, 에테르 추출물 0.2-0.3%, 조섬 0.5-0.8%, 회분 1-3% 등이다. 건조된 한천 제품은 그 무게의 20배 가량의 물을 흡한다.

한천이 가진 대표적인 물성으로 응고성, 검탄성, 보수성을 들 수 있다. 한천은 -반된 성질인 응고성과 검탄성을 가지고 있기 때문에, 두가지 물성을 조절하여 안정 , 증량제, 형성제, 능후제, 건조방지제, 물성유지제 등으로 활용할 수 있다.

33한천 수용액은 다른 어떤 찔형성제 보다 강한 찔화 특성을 보인다. 한천 수용은 32-43℃에서 찔을 형성하며, 한번 형성된 찔은 80-85℃ 이하에서는 녹지는다. 또, 찔화와 용해를 반복하더라도 원래의 한천찔 특성에는 변화가 없다. 투명한 친찔은 착색이 용이할 뿐 아니라 설탕, 포도당, 글리세린 등을 참가하면 굴절율증가하고, 광택을 띠게 된다.

카라기난은 홍조류에 속하는 Chodrus, Euceuma속 등의 해조류로부터 추출한 수성 고분자 다당류로서 Kappa, Lamda, Lota의 3가지 종류로 생산된다. 이 3종류는 각 특성이 다르기 때문에 용도에 따라 종류를 선택하거나 걱적히 혼합하여 사용하된다. 카라기난은 일반적으로 효료로 많이 사용되지만 물에서 껠 형성 능력이 매우수하고, 이 젤은 열 가역성이 뛰어나기 때문에, 이를 이용하여 디저트 젤리의 화제로 사용하며 잼이나 다류, 그리고 방향제나 소취제의 찔화제로도 사용된다.

통상, 건조원조 중량당 한천의 수율은, 목재에서 펄프를 추출하는 수준과 비슷 거나 더 높은 60-80% 정도이다.

이상 설명한 것과 같이, 본 발명에 따른 원료로서는 우뭇가사리, 꼬시래기, 코니, 스피노섬을 비롯한 다양한 홍조류가 사용될 수 있고, 또한 홍조류로부터 얻어는 카라기난이나 한천 등을 이용하는 것도 가능하다.

통상 우뭇가사리나 꼬시래기에서 열수추출한 한천은 코토니나 스피노섬에서 열 -추출한 카라기난보다 강도가 우수하며, 특히 꼬시래기에서 열수추출한 한천성분은 반적인 우뭇가사리에서 열수추출한 한천보다도 강도가 우수하다.

코토니, 스피노섬 등과 같은 홍조류에 포함되어있는 카라기난은 우뭇가사리. 꼬래기 등과 같은 홍조류에 포함되어있는 젤 성분과 비교하였을 때 펄프로 제조될 수 나는 섬유질을 포함한다는 점에서 동일한 성질을 나타낸다. 따라서, 본 발명에서는 토니, 스피노섬 등과 같은 홍조류에 포함되어있는 카라기난과 우뭇가사리. 꼬시래 등과 같은 홍조류에 포함되어있는 한천 성분을 '한천젤'이라 통칭하기로 한다.

#### 펄프의 제조

본 발명에 의하면 다음과 같이 홍조류를 이용하여 펄프를 제조할 수 있다.

먼저, 꼬시래기, 우뭇가사리, 코토니(Cottonii), 또는 스피노섬(Spinosum) 등과 같은 홍조류를 수산화칼륨(KOH) 등의 알칼리 수용액에 일정시간 침지시켰다가 물로 착한 후 반 건조시킨다. 이때, 홍조류를 알칼리 수용액에 일정시간 침지시키는 과을 통하여, 홍조류는 약간 탈색됨과 동시에 불순물이 제거되고 수분 함량이 일정정 유지된다. 이때, 홍조류를 탈색하지 아니하면 이후에 진행되는 표백공정이 어려워고, 완전히 건조되면 고해 과정을 통하여 분쇄될 때 섬유질이 파손된다. 따라서, 조류 가공할 때에는 통상적으로 상기와 같이 알칼리 수용액으로 홍조류를 침지시키 과정을 거친다. 알칼리 수용액에 홍조류를 침지시키는 기술은 홍조류를 가공하는

러 분야에서 이미 상용화되어있는 기술이므로, 이에 대한 상세한 설명은 생략하기 • 한다.

세척 및 반건조된 홍조류를 추출용때에 침지시키면, 홍조류에 함유되어있는 한 필은 추출용때로 추출된다. 한천필을 추출하기 위한 추출용때는 물, 에틸알코올이 메틸알코올 등의 알코올류 용매, 아세론 등의 케톤류 용매 등 한천필을 용해시킬 있는 물질이라면 어떠한 것이라도 사용 가능하며, 한천필의 녹는점이 약 80℃이므 추출용때의 온도는 80℃이상으로 가열됨이 바람직하다.

이때, 홍조류는 추출용때와의 접촉면적이 증가될수록 한천질이 용이하게 추출되로 십 형상으로 분쇄된 후 추출용때에 심지됨이 바람직하며, 홍조류의 분쇄된 섬유 1기는 사용자의 선택에 따라 다양하게 변경될 수 있다.

한선질이 용해된 질용액을 반응용매에 투입하여 반응시키면 한선질은 펄프로 사될 수 있는 섬유질로 변환되는데, 이때 질용액을 투입시키는 방법은 이하 첨부된 면과 같이 다양하게 구현될 수 있다.

도 1은 압출노출을 이용하여 절용액을 반응용매에 투입시키는 상태를 도시한다. 도 1에 도시된 바와 같이, 질용액(200)은 반응용매(100)에 반응이 충분히 일어 수 있도록 압출노즐(210)과 같은 장치에 의해 대량의 반응용매(100)에 실과 같은

수 있도록 압출노즐(210)과 같은 장치에 의해 대량의 반응용매(100)에 실과 상으로 길게 압출되어 투입됨이 바람직하다.

이와 같이 압출노즐(210)을 사용하면, 비교적 간단한 장치로 한천질을 섬유질로 환시킬 수 있다.

도 2는 분사노즐을 이용하여 필용액을 반응용매에 투입시키는 상태를 도시한다.

질용액과 반응용때의 반응성을 더욱 향상시키고자 하는 경우, 사용자는 도 2에 시된 바와 같이 분사노즐(220)을 이용하여 필용액(200)을 대량의 반응용때(100)에 사시킬 수 있다. 이때, 필용액(200)은 한천필이 섬유질로 변환되는 시간이 확보되록 간혈격으로 분사됨이 바람식하다.

이와 같이 필용액(200)이 분사노즐을 통하여 분사되면 압출노즐(210) 등을 이용 압출방식보다 가늘계 반응용매(100)에 투입될 수 있으므로, 사용자는 보다 가는 유질을 얻을 수 있다.

반응용때는. 알코올류 용매나 케톤류 용매로 적용됨이 바람직하며, 알코올튜 용와 케톤류 용매 이외의 액체라도 한천필을 펄프로 사용할 수 있는 섬유질로 변환시수 있다면 적용 가능하다. 그러나, 반응용매가 추출용매와 동일한 물질로 선택되한 한천필이 펄프로 사용할 수 있는 섬유질로 변환되지 아니하고 그대로 반응용매에 해되므로 반응용매와 추출용매는 서로 다른 물질로 선택되어야 함을 유의하여야 하. 필용액과 반응용매가 반응할 때 한천필이 경화되지 아니하도록 반응용매는 80℃ 상으로 가열됨이 바람직하다.

상기와 같은 단계를 거쳐 얻어지는 섬유질은 종이를 만드는데 사용하기에는 강가 너무 낮을 뿐만 아니라 내열성 및 내화학성이 낮으므로, 사용자는 글리옥살 lyoxal)과 같은 알데히드계 경화계를 이용하여 섬유질을 경화시킨다. 경화된 섬유은 종이 제조에 적합한 크기로 분쇄하는 등의 공정을 거쳐 필프화한다. 이러한 필화 공정은 일반 목재의 필프화 공정에서 섬유를 얻은 이후 공정과 동일하므로, 이대한 상세한 설명은 생략한다. 이와 같이 경화된 섬유질은 이후 제자공정 과정에

고온으로 가열되거나 기타 용때와 접촉되더라도 성분 변화가 발생하지 아니하므로 -걸프로서 사용 가능하다.

또한, 홍조류의 선택에 있어서도 특정한 한가지로 한정되지 아니하고, 여러종류 홍조류를 혼합하여 사용해도 좋다. 예컨대 우뭇가사리, 꼬시래기, 코토니, 스피노 중 둘 이상을 혼합하여 사용하는 방법이 있다. 특히, 꼬시래기는 결합력을 높여주역할을 하므로, 참가시 최종 제품의 강도가 높아지게 된다. 따라서, 강도가 높은 이를 얻고자 할 때에는 꼬시래기의 함량을 높이도록 한다.

본 출원인은 상기와 같이 홍조류를 이용하여 아래와 같이 종이를 제조한 바 있 . 제지 공정은 이후 상세히 설명하기로 한다.

우뭇가사리한천 58과 꼬시래기한천 58을 물 500cc에 넣고 90℃ 이상 끊지 않게 도를 유지하면서 5분 동안 교반한다. 그 다음 이를 글리옥살과 같은 경화제로 경화리한다. 경화처리가 완료되면, 교해한 후 150℃로 가열하여 용융시킨 송진(로진)에 같은 분량의 수산화나트륨 20% 수용액을 가하여 검화(8㎞(k)시킨 것을 사이즈제로 (1 〒) 참가하였다. 이어서 수산화나트륨의 강알칼리성을 중화하여 한천용액과 로검이 잘 반응하도록 알룸을 2.58 (0.5 〒) 참가하여 교반하였다. 건조지력증강제로 선분을 8g(1.6 〒) 무입하고, 고르게 호화하도록 교반하였다. 이 상태에서 초지하면 명한 종이가 만들어지는데, 초지하기 직전까지 90℃ 이상 끊지 않을 정도의 온도를속 유지해 주었다. 여기에 25g(5 〒) 의 탄산칼슘을 충전제로 참가하여 교반한 다음 지하면 불투명한 백색의 종이를 만들 수 있었다.

또한, 상기와 같이 홍조류에서 한천질을 추출하여 이를 필프화할 때, 한천질이 출된 잔존물인 잔사는 목재의 기계필프와 유사한 성질을 가지므로 별도의 처리과정

이 그대로 펄프로 활용될 수도 있고, 보다 큰 강도를 얻고자 하는 경우에는 사용자 • 선택에 따라 경화처리를 한 후 펄프화할 수 있다. 이때, 펄프화 과정에는 펄프를 이 제작에 적합한 크기로 분쇄하는 공정이 포함될 수 있다.

한편, 홍조류 내부의 한천필을 추출하기 위한 추출용때로 에틸알코올을 사용하대기압하에서 칩형상으로 분쇄한 홍조류를 섭씨 약 78도로 4시간 정도 끊인 경우조류에서 한천필의 일부 성분만이 추출된다. 이때, 한천필의 일부가 추출됨과 동시약간의 탈색작용도 일어나게 된다. 한천필의 일부가 추출된 나머지 잔존물에는 한 필의 일부가 남아있어서, 잔사의 강도가 증가하게 된다. 이러한 한천필의 일부가유된 잔사를 경화처리하여 필프화 한다. 이때, 잔사의 강도를 보다증가시키고자는 경우, 사용자는 한천필로부터 생성된 섬유질을 경화시키는 방법과 동일한 방법로 한천필이 추출된 잔사를 경화시킨다. 이러한 방법에 의해 제조된 필프는 종이작용 필프로 더욱 직합해 진다. 앞서 언급한 바와 같이, 필프화 하는 공정 중에는프를 종이 제작에 직합한 크기로 문쇄하는 공정이 포함될 수 있다.

상기와 같은 방법으로 얻어진 펄프는 일반적인 종이 제조방법에 의하여 각각 종 로 제조될 수 있다.

상기 언급한 바와 같이 한천질을 원료로 하는 필프로 종이를 제조하는 경우에는 국재 화학필프로 제조된 종이와 유사한 재질의 종이가 얻어지고, 잔사를 원료로 하 필프로 종이를 제조하는 경우에는 목재 기계필프로 제조된 종이와 유사한 재질의 이가 얻어진다. 그러나, 잔사를 원료로 하는 필프로 제조되는 종이는 한천질을 원 로 하는 필프로 제조되는 종이에 비하여 강도가 매우 크므로, 사용자는 한천질을

료로 하는 펄프와 잔사를 원료로 하는 펄프와 한천질이 일부 함유된 잔사를 원료로 •는 펄프를 사용자의 선택에 따라 다양한 비율로 혼합하여 사용할 수 있다.

또한, 홍조류를 이용하여 종이를 제조할 때에 목재 펄프(기계 펄프 및/또는 화 펄프)를 일정량 추가로 함유시킬 수 있다. 이와 같이 목재 펄프를 추가시키면, 총 의 강도가 대폭적으로 강화되고 표면이 매끄럽게 된다는 장점이 있다.

#### 제지 공정

일반적으로 "종이"라 함은 인쇄, 필기, 포장 등에 사용할 수 있도록 셸룰로오스 성유가 망상 구조를 이루어 시트 형태로 된 것을 말하며, 각종 처리로 용도에 알맞 종이를 제조하는 것을 "제지"라고 한다. 종이를 만드는 공정, 즉 제지 공정은 최 제품인 종이의 용도에 따라 약간씩 달라지나, 대체로 다음과 같다.

#### (1) 고해

필프 공장에서 생산한 필프를 아무런 가공도 하지 않고 그대로 종이로 만들면 도가 약하고 표면이 거칠며 투기성이 과도하게 높아지는 등 일반적인 용도로 사용기 어려운 총이가 얻어진다. 이것은 천연 필프의 섬유가 강직하고 표면적이 적어서 취유와 섬유의 결합이 잘 일어나지 못하기 때문이다.

따라서, 물에서 섬유를 기계적으로 처리하여 초지하기에 적합하도록 만들어주어 하는데, 이 공정을 고해라고 한다. 섬유의 절단이 일어나는 것을 유리상 고해 ree beating)라고 하고, 피브릴화(fibrillation)가 주로 일어나는 경우 검상 고해 et beating)라고 한다. 고해에 의해서, 섬유 외층이 계거되고, 내부 피브릴화가 일

나며, 섬유 길이가 절단되고, 미세 섬유가 형성되며, 화학적 조성물의 부분적 용해

• 일어난다. 고해는 섬유를 유연하게 만들어 섬유간 결합을 증대시키므로, 고해도가

;라갈수록 종이는 치밀한 구조를 갖게 된다.

## (2) 사이징

종이에 잉크 또는 물의 침투저항성을 부여하는 공정이며 이 때 사용되는 약품을 이즈제라고 한다. 사이징에는 표면 사이징(surface sizing)과 내첨 사이징 nternal sizing)의 두 종류가 있다.

## (3) 충전

검토 또는 탄산칼슘 등의 광물질을 초지시 펄프에 혼입하는 공정이다. 종이의 투명도, 인쇄적성 및 평량을 증가시킨다.

# (4) 선별 및 정선

지료를 초지기에 보내기 전에 지료에 섞여있는 협잡물을 제거하여 제조되는 종의 성질을 일정하도록 하는 공정이다.

# (5) 초지

필프와 사이즈제, 충전제, 각종 첨가제 등이 혼합된 지료로부터 와이어 상에서 필(web)을 형성시킨 후, 압착, 탈수, 건조하여 종이를 만드는 공정이다. 와이어상 서 지필을 형성하는 방법에 따라 초지기를 장망식, 환망식, 쌍망식으로 구분한다.

# (6) 가공

가공은 제조된 종이를 원지로 하여 도공, 변성, 흡수, 걱층 등의 각종 가공처리 행하는 공정이다.

본 발명에 따른 제지 방법에서는, 원료로 목재 펄프가 아닌 홍조류를 사용하므

• 고해 과정이 필수적이지는 않지만, 원조를 사용할 경우에는 고해 과정을 거치는
이 좋다. 고순도의 한천 제품을 사용한다면, 고해를 별도로 실시할 필요는 없다.
한, 상기 (2)-(6)의 단계 역시 선택적으로 행해질 수 있다.

본 발명의 범위는 특정 실시예에 한정되는 것은 아니며, 첨부된 특히 청구범위의하여 해석되어야 할 것이다. 또한, 이 기술분야에서 통상의 지식을 습득한 자라, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않으면서도 많은 수정과 변형이 가능함을 이해하여할 것이다.

# 발명의 효과]

본 발명에 의한 펄프 제조방법을 사용하면, 다음과 같은 이점을 기대할 수 다.

- 원료 목재 구입에 드는 비용에 비해, 홍조류는 현저히 저렴한 비용으로 입수 수 있다.
- 홍조류를 이용하면, 목재 펄프를 제조하는 과정과 비교하여 리그닌 제거 및 백을 위한 화학약품 등의 사용이 현저히 감소되고, 목재를 이용하여 종이를 제조하 경우에 비하여 저온에서 증해되므로 에너지 손실이 감소되며, 증해 시 독성이 강 화학약품이 요구되지 아니하므로 환경오염이 감소된다.

- 가공을 최소화한 천연 소재를 사용하므로, 일정한 시일이 지나면 저절로 생분 •된다. 따라서, 폐기물 처리가 매우 간편해지고, 폐기물 처리 시 화학물질이 요구되 아니하므로 환경오염을 유발하지 아니한다.
  - 최종 제품은 유해한 화학 약품을 함유하지 아니하므로, 인체는 물론이고 환경 대해 유해한 영향을 미치지 않는다.
  - 홍조류는 접착성을 지니고 있으므로, 용이하게 가공할 수 있다.
- 홍조류는 리그닌 성분을 함유하고 있지 아니하므로, 이 성분을 제거하기 위한 +잡한 공정이나 화학적 처리를 필요로 하지 않는다.

또한, 본 발명에 의한 펄프 제조방법을 사용하면 목재를 사용하지 아니하고서도 이를 제조할 수 있으므로, 산림을 보호를 통해 온난화 방지 등 각종 환경문제 해결 도움이 된다는 장점이 있다.

### 특허청구범위】

#### \*성구항 1]

홍조류를 한친질을 용해시킬 수 있는 추출용때에 일정시간 침지하여 한천질을 기 추출용때에 용해시키는 단계.

상기 용해된 한선질을 반응용매와 반응시켜 섬유로 변환시키는 단계.

상기 섬유를 경화제로 경화하는 단계.

상기 경화된 섬유를 펄프화 하는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는 홍조류 펄프 제조방법.

## 성구항 2]

제 1 항에 있어서, 상기 섬유로 변환시키는 단계는 한천질 용액을 압출노즐을 하여 반응용매 내로 연속적으로 압출하는 것을 특징으로 하는 홍조류 펄프 제조방

#### 성구항 3]

제 1 항에 있어서, 상기 섬유로 변환시키는 단계는 한천질 용액을 분사노즐을 하여 반응용매 내로 간헐적으로 분사하는 것을 특징으로 하는 홍조류 펄프 계조방

# 성구항 4]

홍조류를 한천젤을 용해시킬 수 있는 추출용매에 일정시간 침지하여 한천젤을 기 추출용매에 용해시키는 단계.

상기 한천질이 용해된 용액을 제거하여 그 잔존물인 잔사를 수집하여 펄프화 \*는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는 홍조류 펄프 제조방법.

## 성구항 5]

홍조류를 한건질을 용해시킬 수 있는 추출용매에 일정시간 침지하여 한천질의 부만을 상기 추출용때에 용해시키는 단계.

상기 한천필의 일부가 용해된 용액을 제거하여 그 잔존물을 수집하는 단계. 상기 분쇄된 펄프 형태를 경화제로 경화하는 단계.

상기 경화된 섬유를 떨프화 하는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는 홍조류 펄프 제조방법.

# 성구항 6]

계 5 항에 있어서, 한천질의 일부만을 상기 추출용때에 용해시키는 단계는 상기 조류를 알코올류 용매에 침지시켜 끊이는 것을 특징으로 하는 홍조류 펄프 제조방

# 성구항 7]

제 1 항 내지 제 3 항, 제 5 항 및 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 경화는 알데히드계 경화제를 포함하는 것을 특징으로 하는 홍조류 펄프 제조방법.

## 성구항 8]

" 제 1 항 내지 제 3 항, 제 5 항 및 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 경화는 글리옥살을 포함하는 것을 특징으로 하는 홍조류 펄프 제조방법.

#### 성구항 9]

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 추출용때는 80℃ 이상인을 특징으로 하는 홍조류 펄프 제조방법.

#### 성구항 10]

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 추출용때는 물, 알코올계매, 케론계 용때 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 홍조류 펄프 제조방법.

#### 성구항 11]

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응용때는 80° 이상인을 특징으로 하는 홍조류 펄프 제조방법.

# 성구항 12]

제 11 항에 있어서, 상기 반응용매는 알코올계 용매 또는 케론계 용매이되, 상 추출용매와 다른 물질인 것을 특징으로 하는 홍조류 펄프 계조방법.

### 성구항 13]

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 용해시키는 단계에서 홍조는 분쇄된 후 추출용매에 침지되는 것을 특징으로 하는 홍조류 펄프 제조방법.

## 성구항 14]

\* 제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 홍조류는 우뭇가사리, 꼬래기, 코토니, 스피노섬, 또는 이들 중 둘 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 홍류 필프 제조방법.

#### 성구항 15]

계 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조되는 홍조류 펄프.

# 성구항 16]

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조되는 홍조류 펄프를 마하는 단계.

상기 펄프를 이용하여 제지를 제조하는 단계를

포함하는 것을 특징으로 하는 제지 제조방법.

## 보구항 17]

. 제 16 항의 방법에 의해 제조되는 계지.

# 성구항 18]

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조되는 홍조류 펄프를 마하는 단계.

제 4 항 내지 제 6 항 중 어느 한 의 방법에 의해 제조되는 홍조류 필프를 마하는 단계.

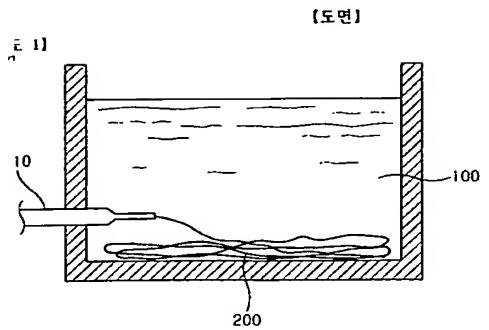
목재 펄프를 마련하는 단계,

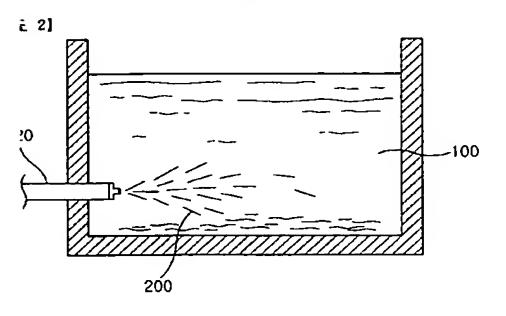
상기 펄프들 중 둘 이상의 펄프를 혼합하는 단계,

생기 펄프 혼합물을 이용하여 제지를 제조하는 단계를포함하는 것을 특징으로 하는 제지 제조방법.

# 성구항 19]

제 18 항의 방법에 의해 제조되는 제지.





27-27

A CONTRACTOR OF THE PARTY OF

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/KR04/002939

International filing date:

12 November 2004 (12.11.2004)

Document type:

Certified copy of priority document

Document details:

Country/Office: KR

Number:

10-2004-0092297

Filing date: 12 November 2004 (12.11.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 02 December 2004 (02.12.2004)

Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in Remark:

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse